

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-161538

(43)Date of publication of application : 11.12.1981

(51)Int.Cl.

G03C 1/71
G03C 1/68
G03F 7/10
// C08F 2/48
H01L 21/302

(21)Application number : 55-064779

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 16.05.1980

(72)Inventor : NAGASAKA HIDEKI

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an image with superior chemical resistance by making combined use of a photocrosslinking type polymer having cinnamic acid groups in the principal or side chain and a polymerizable monomer having an ethylenic unsatd. bond to facilitate the peeling development of a photosensitive resist and inhibit O₂ from hindering photopolymn.

CONSTITUTION: A photosensitive composition is prepared by combining a 30W 95wt% photocrosslinking type polymer such as a polycondensate of phenylenediacrylic acid or its alkyl ester and polyol having cinnamic acid groups in the principal or side chain or a homo- or copolymer of the esterification product of polyepichlorohydrin or the like and cinnamic acid or cinnamate with a 70W5wt% polymerizable monomer such as (meth)acrylic ester, pentaerythritol triacrylate having an ethylenic unsatd. bond. The composition is used as a photoresist for forming a lithographic plate, an electronic circuit, etc. The sensitivity of this superior resist is not hindered by O₂, etc. in air.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭56—161538

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和56年(1981)12月11日

G 03 C 1/71

6791—2H

1/68

6791—2H

G 03 F 7/10

1 0 1

7267—2H

// C 08 F 2/48

6505—4 J

H 01 L 21/302

6741—5 F

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑥ 感光性組成物

大和市つきみ野三丁目12番3号

⑦ 特 願 昭55—64779

⑦ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

⑧ 出 願 昭55(1980)5月16日

東京都千代田区丸の内2丁目5

⑨ 発 明 者 長坂英樹

番2号

⑩ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称 感光性組成物

2 特許請求の範囲

(1) (a)主鎖または側鎖に桂皮酸基を有する光架橋型重合体30〜95重量%、および、(b)重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体70〜5重量%を含有することを特徴とする感光性組成物。

(2) 重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体が、アクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) 重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体が、ペンタエリスリトリールアクリレートである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は光重合可能な感光性組成物に関するものであり更に詳しくは秀れた光硬化特性を有する感光性組成物に関するものである。

従来、感光性樹脂に関する報告は極めて多数にのぼり、例えば光架橋型、光重合型、光分解型、光分解架橋型等に分類される種々の化合物が知られている。これら感光性樹脂の応用研究も活発に行なわれ現在 IC、LSI、プリント基板等の電子回路作成のためのフォトリジスト類、凸版、平版、平凹版、凹版等の印刷版材もしくはそれらのフォトファブ리케이션用フォトポリマー、塗料やロビングの薬材その他の広範囲に亘り実用に供されている。

ところで、感光材料を用いてレジストあるいはレリーフ画像等を形成する方法として、露光後溶剤または水溶液等を用いて画像を形成させる湿式現像法と露光後カバーフィルムを剥離するだけで画像を形成させる乾式現像法(剥離現像法)が知られているが、近年、作業工程の簡便性や処理時間の短縮化等の利点から剥離現像法が注目されている。

本発明は、かかる剥離現像に好適な物性を有する感光性組成物であつて、しかも、露光に際

して酸素による光重合反応の阻害が極めて少なく、更には、耐薬品性の優れた画像を与える感光性組成物を提供することを目的とするものである。そして、その目的は、(a)主鎖または側鎖に桂皮酸基を有する光架橋型重合体30～95重量%、および、(b)重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体70～5重量%を含有する感光性組成物によつて達成されるのである。

以下、本発明を説明するに、本発明の感光性組成物を構成する一成分は(a)主鎖または側鎖に桂皮酸基を有する光架橋型重合体(以下、「(a)成分」という)である。

主鎖に桂皮酸基を有する重合体としては、例えば、フェニレンジアクリル酸またはそのアルキルエステルとポリオールとの重縮合体が挙げられる。具体的には、1,4-フェニレンジアクリル酸と1,4-ジ-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサンの重縮合体、1,4-フェニレンジアクリル酸とトリエチレングリコール及び水添ビスフェノールAとの重縮合体、1,3-フェ

ニレンジアクリル酸と1,4-ジ-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサンの重縮合体、2,5-ジメトキシ-1,4-フェニレンジアクリル酸と1,4-ジ-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサンの重縮合体、2-ニトロ-1,4-フェニレンジアクリル酸とジエチレングリコールとの重縮合体等が挙げられる。

側鎖に桂皮酸基を有する重合体としては、例えば、ハロゲン原子または水酸基を有する樹脂と桂皮酸またはその塩とのエステル化物、桂皮酸基を有する単量体の単独重合体あるいは他の単量体との共重合体等が挙げられる。具体的には、ポリエピクロロヒドリン、ポリエピブロムヒドリン、ポリビニルアルコール等と桂皮酸またはそのアルカリ金属塩とのエステル化物、ビニルシンナメート、グリシジルシンナメート、β-ヒドロキシエチルメタクリレートシンナメート等の単独重合体あるいはそれらとアクリロニトリル、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニ

- 3 -

ル等との共重合体等が挙げられる。

本発明においては、主鎖に桂皮酸基を有する重合体、特に、1,4-フェニレンジアクリル酸と水添ビスフェノールAおよびトリエチレングリコールとの重縮合物が好ましい。

本発明の感光性組成物を構成する他の成分は(b)重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体(以下、「(b)成分」という)である。

具体的には、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、グリセリントリアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のアクリル酸エステル類、ペンタエリスリトールジメタクリレート、

- 4 -

ジエチレングリコールジメタクリレート、ジグリセリンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、エチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類、エチレンビスメタクリルアミド、ヘキサメチレンビスメタクリルアミド等のメタアクリルアミド類、フタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、マロン酸ジアリル、フマル酸ジアリル等のアリルエステル類、エチレングリコールジビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル等のビニルエーテル類、ジビニルアジベート、ジビニルフタレート等のビニルエステル類が挙げられる。その他アリルメタクリレート、N,N-ビス(β-メタクリロキシエチル)アクリルアミドの如く異種構造のエチレン結合を複数個有する化合物も本発明に好適に使用し得る。特に、アクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類が好ましい。

- 5 -

- 6 -

上記(a)成分および(b)成分の使用割合は、使用目的に応じて異なるが本発明の特徴を好適に発揮し得る領域は(a)成分30重量多ないし75重量多および(b)成分70重量多ないし85重量多、好ましくは、(a)成分40重量多ないし80重量多および(b)成分60重量多ないし70重量多の範囲である。

本発明になる感光性組成物は前記(a)成分および(b)成分以外に種々の添加物を混合して用いることができる。特に光反応率向上の為にいわゆる増感剤や光反応開始剤と呼ばれる光反応促進剤を添加した方が有利である。光反応促進剤としては従来公知のものをを用いれば良く、例えば、*p*-エーテトラメチルジアミノベンゾフェノン、1,8-ジメトキシアントラキノン、 β -クロロアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2-第3ブチルアントラキノン、3-クロロベンズアントロン、6-ヒドロキシーノノクロロベンズアントロン、2-ケト-3-メチル-1,3-ジアザベンズアントロン、2-ベンゾイ

- 7 -

チル-3-メチルフェノール)、ジラウリルチオジプロピオネート等を挙げることができる。可塑剤、着色剤等は従来公知のものを使用目的に応じて添加すればよい。

本発明に用いられる感光性組成物は溶剤に溶解して感光液を調製しこれを適当な支持体に塗布乾燥することにより感光層として形成されるが使用目的に応じては別の支持体をその感光層上に積層して使用に供することができる。前記溶剤としては例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、トリクロルエチレン、トリクロルエチレン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルアセテート、ベントキソン等が挙げられ、支持体としてはAl, Cu, Zn等の金属シート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、三酢酸セルロース、ポリアミド、ポリイミド等各種プラスチック

- 9 -

ルメチレンノ-メチル- β -ナフトチアゾリン、2-ジベンゾイルメチレンノ-メチル- β -ナフトチフゾリン、2,4,6-トリフェニル-チアピリリウムパークロレート、2,4,6-トリフェニルピリリウムパークロレート、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾフェノントリエタノールアミン系レドックス型光開始剤等を好適に使用し得る。光反応促進剤は感光性組成物中に0.1重量多ないし20重量多、好ましくは、1重量多ないし10重量多用いると有利である。

本発明の感光性組成物には更に熱重合防止剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、樹脂等を含有させることもできる。熱重合防止剤としては例えばヒドロキノン、パラメトキシフェノール、パラプロポキシフェノール・ビロガロール、 β -ナフトール等があり酸化防止剤としては2,6-ジ-*t*-ブチル- p -クレゾール、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブ

- 8 -

イルム、上質紙、アート紙、コート紙、剝離紙等のペーパー類を使用目的に応じて適宜使用することができる。

本発明の感光性組成物を使用して得られる感光材料は平版印刷版、凸版印刷版等の刷版の作成、電子回路作成の為にフォトレジスト類、その他画像記録材料として有用である。

以下実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

なお実施例中で用いた露光条件は高圧水銀燈「ウシオ電機社製ユニバルスUMH-3000」で光源距離65cmにて行つた。

実施例1

1,4-フェニレンジアクリル酸1モルに対し水酸ビスフェノールA 0.5モル、トリエチレングリコール 0.5モルを共縮重合して得た還元比粘度0.18のポリエステル(以下ポリエステル[A]とする)4.0gならびにペンタエリスリトールトリアクリレート(大阪有機化学工業社製)

- 10 -

6.0gより成る組成物をシクロヘキサノン8.0gに溶解し更にユージベンゾイルメチレン-ノ-メチル-β-ナフトチアゾリン0.5g、銅フタロシアニン顔料1.0gを添加して感光液を調製した。これをポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25μm)にバーコーターを用いて塗布、乾燥し乾燥膜厚5μmとし、次いで電解エッチングにより砂目立てしかつ陽極酸化を施した砂目立てアルミニウムシート上に前記感光層面を合わせ加圧ロールにて積層し感光材料を作成した。ネガ画像フィルムをこれに密着し前述の露光条件下にて45秒間露光し更にネガ画像フィルムを取り除いて5秒間全面露光し、次いでポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離したところアルミニウムシート上にポジ画像が形成され平版刷版が得られた。

実施例2

実施例1において得られたポリエステル[A] 6.0g、ペンタエリスリトールトリアクリレート4.0gとした他は同様条件にて感光材料を作

成した。ポジ画像フィルムをこれと密着し5秒間露光の後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離したところ、感光層の画像露光部はフィルムと共に除かれアルミニウムシート上にはポジ画像が形成された。これを更に45秒間後露光したところ画像は完全に硬化し平版刷版が得られた。画像は150線/インチを再現し十分な画像性を有していた。また石油系炭化水素溶媒を用いて耐薬品性を調べた結果実施例1、実施例2で得られた刷版は共に99%以上の感光層保持率を有し秀れた耐薬品性を示した。

実施例3

実施例1においてユージベンゾイルメチレン-ノ-メチル-β-ナフトチアゾリンに代え6-ヒドロキシ-ノ-クロロベンズアントロン0.25gおよびトリエタノールアミン0.25gとした他は同様にして感光材料を作成した。次いで、実施例1と同様に露光した後、剥離現象した結果、良好な平版刷版が得られた。また、石油系炭化水素溶媒による耐薬品性は99%で

あつた。

比較例1および2

実施例1において、ポリエステル[A]単独またはペンタエリスリトールトリアクリレート単独より成る組成物を使用する他は同様にして感光液を調製し、アルミニウムシート上に積層して感光材料を作成した。これらの感光材料を夫々実施例1と同様に露光した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離したところ、いずれも良好な画像が形成されなかつた。

実施例4

1,4-フエニレンジアクリル酸と1,4-ジ-β-ヒドロキシエチルシクロヘキサンの等モル重縮合反応によつて得られた還元比粘度0.19のポリエステル(以下ポリエステル[B]とする) 4.5gおよびペンタエリスリトールトリアクリレート5.5gより成る組成物をシクロヘキサノン8.0gに溶解し更にユージベンゾイルメチレン-ノ-メチル-β-ナフトチアゾリン0.5g、銅フタロシアニン顔料1.0gを添加して感光液

を調製した。以下実施例1と同様にして感光材料を作成し、これを露光後ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離したところ、良好なポジ画像を有する平版刷版が得られた。

実施例5

実施例4で得られた感光材料を実施例2と同様に露光した後ポリエチレンテレフタレート^(25μm)を剥離したところ、良好なポジ画像を有する平版刷版が得られた。

実施例6

ポリエピクロルヒドリンと桂皮酸より脱塩酸的に縮合して得た鎖鎖に桂皮酸基を有する還元比粘度0.32のポリエーテル(以下ポリエーテル[C]とする) 6.0gおよびペンタエリスリトールトリアクリレート4.0gをシクロヘキサノン8.0gに溶解し、更にペンゾインメチルエーテル0.5g、銅フタロシアニン顔料1.0gを添加し以下実施例1と同様に感光材料を作成した。これを実施例1と同様な条件で露光した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した

ところ、良好なポジ画像を有する平版刷版が得られた。

実施例 7

実施例 6 で得られた感光材料を実施例 2 と同様にして露光した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剝離したところ、良好なポジ画像を有する平版刷版が得られた。

実施例 8

表 1 に示した組成物に 2-ジベンゾイルメチレン-1-メチル- β -ナフトチアゾリン 5 wt%、銅フタロシアニン顔料 10 wt% を添加、更に前記組成物の 8 倍重量のシクロヘキサノンを加えて感光液を調製した。これを砂目立てしたアルミニウムシート上にホワラーを用いて乾燥膜厚 1.2 μm となる様に塗布した。これを真空フレーム中ならびに空気雰囲気下の両条件において感度測定を行なった。感度はステップタブレット（イーストマンコダック社製）を密着し前記露光条件にて 2.5 秒間露光した後、下記の現像液にて現像して感度を測定した。結果を

表 1 に示した。

現像液	ア-ブチロラクトン	7.5 wt%
	グリセリン	10 wt%
	ア-オキシ酪酸	5 wt%
	リン 酸	5 wt%
	水	5 wt%

- 15 -

表

組 成 物			感 度 (段数)	
重 合 体	単 量 体	単量体重量分率	真 空 下	空気雰囲気下
ポリエステル(A)	ヘンタエリスリトール トリアクリレート	0	7	7
		0.2	9	8.5
		0.3	9	9
		0.4	9	9
.	トリメチロールプロパ ントリメタクリレート	0	7	7
		0.2	10	10
		0.3	10.5	10
		0.4	10.5	10.5
.	1,4-ブチレンジグリ コールジアクリレート	0	7	7
		0.2	9	9
		0.3	9.5	9
		0.4	10	9
ポリエステル(C)	ヘンタエリスリトール トリアクリレート	0	6	6
		0.2	6.5	6.5
		0.3	6.5	6.5
		0.4	7	6.5
(註) ポリエステル(D)	.	0	3	3
		0.2	5	4.5
		0.3	5.5	6
		0.4	6	6
メチルメタクリレート・ メタクリル酸共重合体	.	0.3	4	0
		0.4	5	1

(註) ポリエステル(D):

2,5-ジメトキシ-p-フェニレンジアクリル酸と 1,4-ジ- β -ヒドロキシ
エチルシクロヘキサンの等モル量縮合により得られた還元比粘度
0.85 のポリエステル

- 17 -

- 16 -

表 1 に示される様に桂皮酸基含有重合体にアクリレートまたはメタクリレートを添加するに伴って感度が改善されることが判る。更に、空気雰囲気下での感度は真空下のそれとほぼ一致しており O_2 による光重合反応の阻害効果が排除されていることを示している。結合剤としてのメチルメタクリレート・メタクリル酸共重合体とヘンタエリスリトールトリアクリレートから成る組成物を使用した場合、 O_2 により感度にして夫々 4 段光重合反応が阻害されていることが判つた。

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁理士 長谷川 一

ほか 1 名

